

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-282142

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl. B41N 1/08  
// G03F 7/00

(21)Application number : 08-025239

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.02.1996

(72)Inventor : ISONO MASANAO  
BABA YUZURU  
IKEDA NORIMASA  
TABATA KENICHI

(30)Priority

Priority number : 07 25386 Priority date : 14.02.1995 Priority country : JP

## (54) LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE, MANUFACTURE THEREOF AND LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE ORIGINAL PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lithographic printing plate in which ink can be efficiently repelled by setting the water absorption amount of a non-printing element part made of a hydrophilic swelled layer to a specific range and setting the amount of the part to less than the amount of the non-printing element part.

CONSTITUTION: In a lithographic printing plate which can be formed of a photosensitive lithographic printing plate original plate using pure water as moistening water without necessity of physical development, the water absorption amount of a non-printing element part made of a hydrophilic swelled layer is set to 1 to 50g/m<sup>2</sup>, and the water absorption amount of a printing element part is set to less than the amount of the non-printing element part. In this case, the thickness of the swelled layer is set to 0.2 to 10g/m<sup>2</sup>, and the water absorption rate of the swelled layer is set to 10 to 2000%. An active light ray is emitted to the surface of the original plate having the swelled layer to generate the difference of the amounts between the element part and the non-printing element part, and the lithographic printing plate in which ink can be efficiently repelled is manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*No mention of crosslinking*

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-282142

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N 1/08			B 4 1 N 1/08	
// G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平8-25239	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成8年(1996)2月13日	(72)発明者	磯野 正直 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31)優先権主張番号	特願平7-25386	(72)発明者	馬場 譲 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32)優先日	平7(1995)2月14日	(72)発明者	池田 憲正 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版、その製造方法および平版印刷版原版

(57)【要約】

【課題】効率良くインキを反撥することができる平版印刷版を得る。

【解決手段】本発明は、基板上の非画線部に対応した部分に親水性膨潤層をそなえ、該親水性膨潤層が特定の吸水量を有して効率良くインキを反撥することを特徴とする平版印刷版に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性膨潤層からなる非画線部の吸水量が  $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$  であり、かつ画線部の吸水量が該非画線部の吸水量未満であることを特徴とする平版印刷版。

【請求項 2】 親水性膨潤層の厚さが  $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 3】 親水性膨潤層の吸水率が  $10 \sim 2000\%$  であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 4】 基板上に親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することにより、画線部と非画線部の吸水量の差を生ぜしめることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版の製造方法。

【請求項 5】 基板上に親水性膨潤層を備えた平版印刷版原版であって、該親水性膨潤層の吸水量が  $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 6】 親水性膨潤層の厚さが  $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 5 記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】 親水性膨潤層の吸水率が  $10 \sim 2000\%$  であることを特徴とする請求項 5 記載の平版印刷版原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平版印刷版に関するものであり、特に物理的な現像処理を必要とせず、湿し水として純水を使用できる新規な感光性平版印刷版原版から作製することのできる平版印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 平版印刷とは、画線部と非画線部とを基本的にほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反撥性として、インキの付着性の差異を利用して、画線部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方式を意味する。またこのような平版印刷には通常、PS 版が用いられる。

【0003】 ここで言う PS 版とは、下記のものを意味する。

## 【0004】 すなわち、米澤輝彦著「PS 版概論」

(株)印刷学会出版部(1993) p18~p81 に記載されているように、親水化処理されたアルミニウム基板上に親油性の感光性樹脂層を塗布し、フォトリソグラフィの技術により画線部は感光層が残存し、一方非画線部は上記したアルミ基板表面が露出し、該表面に湿し水層を形成してインキ反撥し、画像形成する水あり PS 版と、湿し水層の代わりにシリコンゴム層をインキ反撥層として用いる水なし PS 版、いわゆる水なし平版である。

【0005】 ここで言う水なし平版とは、非画線部がシリコンゴム、含フッ素化合物などの通常平版印刷で用いられる油性インキに対してインキ反撥性を有する物質からなり、湿し水を用いずにインキ着肉性の画線部との間で画像形成し、印刷可能な印刷版を意味する。

【0006】 前者の水あり PS 版は実用上優れた印刷版で、支持体に通常アルミニウムが用いられ、該アルミニウム表面は保水性を有するとともに印刷中に親油性の感光性樹脂層が該表面から剥離脱落しないように感光層との接着性に優れている必要があった。そのため、該アルミニウム表面は通常砂目立てされ、さらに必要に応じてこの砂目立てされた表面を陽極酸化するなどの処理が施され、保水性の向上と該感光性樹脂層に対する接着性の補強が計られてきた。また、該感光性樹脂層の保存安定性を得るために該アルミニウム表面はフッ化ジルコニウム、ケイ酸ナトリウムなどの化学処理が一般的に施されている。

【0007】 このように水あり PS 版は、製造工程が複雑でありその簡易化が望まれていたが、該版の優れた印刷特性(耐刷性、画像再現性など)から広く使用されている。

【0008】 上記問題を解決すべく、アルミニウム基板と同等もしくはそれ以上の印刷特性を有し、しかも材料コストが安くかつ簡易な製造工程によるアルミニウム基板とは異なる新規な平版材料の提案がある。例えば、特公昭 56-2938 号公報においては、アルミニウム基板に代えて親水性高分子材料からなるインキ反撥層を塗設した支持体を用い、該支持体上に感光層を形成する方法が提案されている。しかしながら、該方法は、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリビニルアルコールのアルデヒド縮合物の耐水性層上に親水性層として尿素樹脂が単純塗布されているものであるため、該層は十分な保水性を持たずインキ反撥性が不十分であるうえ、感光性樹脂層との密着性にも劣るものであり、耐刷性が不十分なものであった。

【0009】 また、特開昭 57-179852 号公報においては、支持体上に親水性ラジカル重合化合物を塗設し、活性光線の照射によって該支持体表面を親水化処理し、感光性樹脂層を塗設する方法が提案されている。しかしながら、該方法によって形成された親水性表面層も保水性は不十分であり、また剛直で耐刷性には乏しいものであった。

【0010】 また、USP 2532865 号明細書においては、直描型平版印刷版のインキ反撥層として PVA、澱粉のような弱い親水性示すポリマおよび合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂、およびシリカ、炭酸カルシウム等のような無機顔料で構成されているものが提案されている。しかしながら該層の保水性は弱く、インキ反撥性は不十分なものであった。

【0011】 ユニオンカーバイド社が開発した親水性／

疎水性変換反応を利用した現像、ラッカー盛りおよび不感脂化処理が一切不要な、いわゆる露光のみの一工程版の技術が、特公昭42-131、特公昭42-5365、特公昭42-14328、特公昭42-20127、USP3231377、USP3231381、USP3231382などによって開示されている。該版はポリエチレンオキサイドとフェノール樹脂の会合体を感光剤とともに塗設したものであるが、非画線部と画線部との間でのインキ反撥／インキ着肉差が小さく、実用性に乏しいものであった。

【0012】さらに、水ありPS版は印刷に際して湿し水の量を常時コントロールする必要がある、適的な湿し水量を制御するには相当の技術や経験が必要とされてきた。また、湿し水に必須成分として添加されるIPA（イソプロパノール）が近年、労働衛生環境や廃水処理の立場から使用が厳しく規制される方向にあり、その対策が急務となっている。

【0013】また該水ありPS版の現像に際しては、感光層を溶解してアルミ基板表面を露出させる方式であるため、感光層成分が現像液中に溶解させることが必須で、該現像液は短期間に大幅に組成変動が起こり疲労してしまうため、大量の現像廃液が発生する。

【0014】そのため、該現像液は頻繁にメンテナンスし交換する必要があった。また発生した現像廃液の処理には多大な労力と費用が必要であった。

【0015】一方、後者の湿し水の代わりにシリコンゴム層をインキ反撥層とする水なしPS版の場合、特公昭54-26923号公報、特公昭57-3060号公報、特公昭56-12862号公報、特公昭56-23150号公報、特公昭56-30856号公報、特公昭60-60051号公報、特公昭61-54220号公報、特公昭61-54222号公報、特公昭61-54223号公報、特公昭61-616号公報、特公昭63-23544号公報、特公平2-25498号公報、特公平3-56622号公報、特公平4-28098号公報、特公平5-1934号公報、特開平2-63050号公報、特開平2-63051号公報などに示されているように湿し水を用いずに印刷できるため、前者の水ありPS版で必要な湿し水のコントロール作業がいっさい必要なく、印刷作業が極めて簡便となることから、近年急速に普及しつつある実用性の高い版材であるが、インキ反撥性層として力学的強度が弱いシリコンゴム層を用いるため、耐久性の不足が指摘され、耐久性に優れたインキ反撥性材料の必要性が強く求められている。また現像に際しては該シリコンゴム層をブラシ擦りによって機械的に剥離除去する必要があるため、剥離除去されたシリコンゴムかすを含んだ現像廃液が大量に発生する。そのため、ブラシの使用寿命が短く頻繁にブラシを交換する必要があるがまた、該シリコンゴムかすを捕集廃棄するなどのメンテナンス処置が必要であった。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、これら従来の水ありPS版の平版印刷の湿し水のコントロール幅の拡大ならびに従来不可能とされてきた湿し水からのIPAレス化を可能とし、かつまたシリコンゴム層をインキ反撥層とする水なし平版の欠点である耐久性の不足を解消できる上、従来のPS版で必須であった現像メンテナンスを必要とせず、また簡易な製造工程で作製できる理想的な平版材料の開発を鋭意検討した結果、優れた保水性を有する親水性膨潤層をインキ反撥層とした平版印刷版を用いることで実現できることを見出した。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、以下の構成を有する。

【0018】（1） 親水性膨潤層からなる非画線部の吸水量が $1\sim 50\text{ g/m}^2$ であり、かつ画線部の吸水量が該非画線部の吸水量未満であることを特徴とする平版印刷版。

【0019】（2） 親水性膨潤層の厚さが $0.2\sim 10\text{ g/m}^2$ であることを特徴とする前記（1）記載の平版印刷版。

【0020】（3） 親水性膨潤層の吸水率が $10\sim 2000\%$ であることを特徴とする前記（1）記載の平版印刷版。

【0021】（4） 基板上に親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することにより、画線部と非画線部の吸水量の差を生ぜしめることを特徴とする前記（1）記載の平版印刷版の製造方法。

【0022】（5） 基板上に親水性膨潤層を備えた平版印刷版原版であって、該親水性膨潤層の吸水量が $1\sim 50\text{ g/m}^2$ であることを特徴とする平版印刷版原版。

【0023】（6） 親水性膨潤層の厚さが $0.2\sim 10\text{ g/m}^2$ であることを特徴とする前記（5）記載の平版印刷版原版。

【0024】（7） 親水性膨潤層の吸水率が $10\sim 2000\%$ であることを特徴とする前記（5）記載の平版印刷版原版。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】本発明の平版印刷版の非画線部は親水性膨潤層からなることを特徴とする。

【0026】かかる親水性膨潤層について説明する。

【0027】本発明に言う親水性とは、水に対して実質的に不溶でかつ水膨潤性を示す性質を意味し、公知の親水性ポリマを基板上に塗布または転写などにより積層し、公知の方法を用いて架橋または疑似架橋し、水に不溶化せしめて水膨潤性とした親水性膨潤層が用いられる。

【0028】ここで言う親水性ポリマとは、公知の水溶性ポリマ（水に完全溶解するものを意味する）、疑似水

溶性ポリマ（両親媒性を意味し、マクロには水に溶解するがミクロには非溶解部分を含むものを意味する）、水膨潤性ポリマ（水に膨潤するが溶解しないものを意味する）を意味する。すなわち、通常の使用条件下で水を吸着または吸収するポリマを意味し、水に溶けるか或いは水に膨潤するポリマを意味する。

【0029】本発明において親水性ポリマとしては公知のものを使用することができ、動物系ポリマ、植物系ポリマ、合成系ポリマがある。例えば「Functional Monomers」（Y. Nyquist 著、Decker）、「水溶性高分子」（中村著、化学工業社）、「水溶性高分子 水分散型樹脂の最新加工・改質技術と用途開発 総合技術資料集」（経営開発センター出版部）、「新・水溶性ポリマーの応用と市場」（シーエムシー）などに記載の親水性ポリマが挙げられる。具体例を下記に挙げる。

#### 【0030】（A）天然高分子類

デンプン-アクリロニトリル系グラフト重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸系グラフト重合体、デンプン-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-ビニルスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-アクリルアミド系グラフト重合体、カルボキシル化メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサンタン酸セルロース、セルロース-アクリロニトリル系グラフト重合体、セルロース-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、カルボキシメチルセルロース系架橋体、ヒアルロン酸、アガロース、コラーゲン、ミルクカゼイン、酸カゼイン、レンネットカゼイン、アンモニアカゼイン、カリ化カゼイン、ホウ砂カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆蛋白、アルギン酸塩、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウムアラビヤガム、トラガカントガム、カラヤガム、グアールガム、ロカストビーンガム、アイリッシュモス、大豆レシチン、ペクチン酸、澱粉、カルボキシル化澱粉、寒天、デキストリン、マンナンなど。

#### 【0031】（B）合成高分子類

ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリ（エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド）、水性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、アクリル系コポリマ、アクリルエマルジョンコポリマ、ポリビニルアルコール系架橋重合体、ポリアクリル酸ナトリウム系架橋体、ポリアクリロニトリル系重合体ケン化物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート系ポリマ（以下の説明で（メタ）□□□□とあるのは、□□□□またはメタ□□□□を略したものである。）、ポリ（ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸）、無水マレイン酸系共重合体、ビニルピロリドン系共重合体、ポリエチレングリコールジ（メタ）

アクリレート系架橋重合体、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート系架橋重合体など。

【0032】なお、上記の親水性化合物には発明の効果が変化しない範囲で、柔軟性を付与したり、親水性を制御する目的から置換基が異なるモノマや共重合成分を含むことが可能である。

【0033】各親水性ポリマについて詳細に説明する。

#### 【0034】（1）天然蛋白質系

本発明の親水性膨潤層に用いられる蛋白質としては、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白質、アルブミンなどから選ばれる少なくとも1種の蛋白質が挙げられる。カゼインは牛乳蛋白質の主成分をなすものであり、単一の蛋白質ではなく類似した少なくとも3種の蛋白質の混合物である。市販のカゼインには、その工業的製法によって、乳酸カゼイン、硫酸カゼイン、塩酸カゼイン、レンネットカゼインなどがあり、製法によって品質、組成が異なる。本発明に用いられるカゼインは多種のアミノ酸が縮合した天然高分子であるカゼインであればいずれでも使用できる。

【0035】ゼラチンは、主として牛の骨や皮から酸処理もしくは石灰処理することにより得られる、いわゆる写真用の公知のゼラチンが使用できる。ゼラチンを構成するアミノ酸の種類は極めて多く、精製条件によって種々の組成のものが得られ、原料によっても品質、組成が異なるが、本発明に用いられるゼラチンは多種のアミノ酸が縮合した天然高分子であるゼラチンであればいずれでも使用できる。

【0036】その他、カゼインに類似した化学的性質を有する大豆蛋白質（大豆カゼイン）およびアルブミンなどの天然蛋白質も本発明に用いることが可能である。

【0037】具体例としては、ミルクカゼイン、酸カゼイン、レンネットカゼイン、アンモニアカゼイン、カリカゼイン、ホウ砂カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆レシチン、大豆蛋白、コラーゲンなどが挙げられる。

#### 【0038】（2）アルギン酸塩系

アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 【0039】（3）デンプン系

水溶性であるデンプンにアクリル酸などの合成モノマをグラフト重合して、より高分子量のポリマを作成し、三次元架橋化させたものが好ましく用いられる。例えば、デンプン-アクリロニトリル系グラフト重合体加水分解物の場合、得られたポリマはデンプンを幹に、イオン性基のあるアクリル酸誘導体連鎖の枝を持つ構造をとるため、強い親水性を有する。しかもグラフト重合時にアクリロニトリルのラジカル重合末端がカップリング反応を起こして、ポリマ鎖間での架橋構造を形成し三次元架橋化する。また、さらにグラフトさせたイオン性基と反対の符号を持つイオン性基（グラフト鎖がアニオン性なら

カチオン性基)のポリマと混合し、ポリイオンコンプレックスを形成させてゲル強度を高めたものなども好ましく用いられる。

#### 【0040】(4) セルロース系

デンプン系と同様にグラフト重合による三次元架橋化が好ましく用いられる。また、特開昭61-89364号公報に開示されているように、セルロースをカルボキシセルロースナトリウム塩化し、さらに架橋処理したものも好ましく用いられる。

【0041】具体例としては、カルボキシル化メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサントゲン酸セルロースなどが挙げられる。

#### 【0042】(5) ヒアルロン酸系

特公昭61-8083号公報、特開昭58-56692号公報、特開昭60-49797号公報などに開示されているような天然多糖類のポリマが好ましく用いられる。

#### 【0043】(6) ポリビニルアルコール系

ポリビニルアルコール単体では、吸水性がやや弱いため、通常はアクリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体ケン化物の形で、イオン性の親水性基を導入した後、三次元架橋構造をとったものが好ましく用いられる。また、特開昭58-61744号公報に開示されているようなポリビニルアルコールの凍結-解凍の繰り返し操作による親水性エラストマ化したものも用いられる。また、他のポリマとのブレンドも可能である。

#### 【0044】(7) アクリル酸塩系

吸水性および耐久性の観点から、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸イミド、カルボン酸無水物などのカルボキシル基またはカボキシル基に誘導しうる基を分子中に1個または2個有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物をモノマ成分として含有する重合体の架橋体が好ましく用いられる。

【0045】前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸アミド、マレイン酸イミド、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸などが挙げられ、本発明に必要な親水性を示す範囲で共重合可能な他のモノマ成分と組合わせることが可能である。共重合可能な他のモノマ成分の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブチレン、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどの $\alpha$ -オレフィン、ビニル化合物、ビニリデン化合物などが挙げられる。他のモノマと組合わせる場合、カルボキシル基もしくはこれに転化しうる基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物は、通常全モノマ成分中10モル%以上で、40モル%以上であることが好ましい。

【0046】前記カルボキシル基またはこれに転化しうる基を含有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和化合物をモノマとして含有する重合体は、通常ラジカル重合により調整される。重合度は特に限定されるものではない。

【0047】このように調整される該重合体の中でも特に、アクリル酸、メタクリル酸との重合体または共重合体、 $\alpha$ -オレフィン、ビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体が好ましい。

【0048】これらの重合体または共重合体は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物または炭酸塩などの化合物、アンモニア、アミンなどを反応させることにより、より親水性を増加させることが好ましく行なわれる。これらの反応は、該重合体または該共重合体を各種の有機溶媒または水に溶解または分散させ、そこに前記にアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア、アミンなどを攪拌下に添加することによって実施される。

#### 【0049】(8) その他

ポリ(ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸)、ビニルピロリドン系コポリマ、ポリアクリルアミド、アクリルアミド系コポリマ、N-ビニルカルボン酸アミド系ポリマ、ポリエチレンオキシド、ポリ(エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド)、アラビヤガム、トラガントガム、カラヤガム、グアールガム、ロカストビーンガム、アイリッシュモス、ペクチン酸、寒天、デキストリン、マンナンなどが挙げられる。

【0050】下記に本発明に好ましく用いられる親水性ポリマの具体例を挙げるが本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0051】(1) マレイン酸または無水マレイン酸、マレイン酸アミドもしくはマレイン酸イミドなどのマレイン酸誘導体とエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンまたはジイソブチレンなどの炭素数が2~12好ましくは炭素数2~8の直鎖または分岐状の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体と、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア、アミンとの反応物の架橋体。

【0052】(2) マレイン酸またはその誘導体とスチレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはアクリロニトリルなどのビニルまたはビニリデン化合物との共重合体と、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア、アミンとの反応物の架橋体。

【0053】(3) アクリル酸またはメタクリル酸と前記(2)のビニルまたはビニリデン化合物との共重合体と、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アンモニア、アミンとの反応物の架橋体。

【0054】特開昭58-37027号公報などに開示されているポリオキシアルキレン系の親水性ポリマ、特

開昭 60-104106 号公報などに開示されているポリビニルピロリドン、スルホン酸基を親水性基とするポリスチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸共重合体などの架橋体、特開昭 60-42416 号公報などに開示されている水酸基、アミノ基を有する親水性ポリマにポリイソシアネートを架橋させて得られるポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0055】次に親水性ポリマの架橋方法について説明する。

【0056】親水性膨潤層は上記の親水性ポリマの少なくとも 1 種以上を必要に応じて架橋または疑似架橋し、水に不溶化せしめることによって基板上に積層形成される。通常、架橋反応は、親水性ポリマの有する反応性官能基を利用して三次元架橋反応することにより行なわれる。

【0057】架橋反応は、共有結合性の架橋であっても、イオン結合性の架橋であってもよい。

【0058】架橋反応に用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリ(メタ)アクリル化合物、ポリメルカプト化合物、ポリアルコキシシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ポリビニル化合物などが挙げられ、該架橋反応は公知の触媒を添加し、反応を促進することが行なわれる。

【0059】これらの親水性ポリマは、該親水性膨潤層の形態保持や水膨潤性の調整などの目的から単体または 2 種以上の混合物として用いることが可能であり、非親水性ポリマをブレンドすることも可能である。

$$\text{吸水量 (g/m}^2\text{)} = \text{WWET} - \text{WDRY} \quad (\text{I})$$

WDRY : 乾燥状態における重量 (g/m<sup>2</sup>)

WWET : 水中に 25℃×10 分間浸漬した後の重量 (g/m<sup>2</sup>)

【吸水量の測定方法】測定しようとする平版印刷版の非画線部および画線部のみから形成された部分をそれぞれ所定面積に裁断し、25℃の精製水に浸漬する。10 分間浸漬した後、該平版印刷版の表面および裏面に付着した余分の水分を「ハイゼガーゼ」(コットン布:旭化成

【0060】該親水性膨潤層は、塗設時または塗設後に熱処理などを加え、様々の熱履歴を与えてもよい。この場合、親水性膨潤層の構成成分が同一であっても、その熱履歴により吸水量や吸水率などの水膨潤性が変化することもある。

【0061】また、下層との接着性向上などの目的から、公知のシランカップリング剤やイソシアネート化合物、触媒などを添加したり中間層として設けることも可能である。

【0062】次に本発明の平版印刷版の画線部/非画線部の吸水量および吸水率について説明する。

【0063】本発明の最大の特徴は、親水性膨潤層からなる非画線部(インキ反撥部分)の吸水量が特定の範囲であることである。すなわち、非画線部の吸水量は、インキ反撥性および形態保持性の点から 1~50 g/m<sup>2</sup> であることが重要で、1~10 g/m<sup>2</sup>、さらに 2~7 g/m<sup>2</sup> であることがより好ましい。親水性膨潤層からなる非画線部の吸水量は、1 g/m<sup>2</sup> 未満ではインキ反撥性が不十分となり印刷時に地汚れが発生し易く、一方吸水量が 50 g/m<sup>2</sup> を越えると形態保持性が著しく低下するため印刷版の耐久性が不足する。

【0064】一方、画線部の吸水量は画像形成のためには非画線部の吸水量未満であることが必要であるが、有利に画像形成を行なうためには非画線部の吸水量の 50% 以下、更に 30% 以下であることが好ましい。

【0065】本発明にいう吸水量とは、以下の定義に従って測定した値を意味する。

【0066】

(I)  
工業(株)製)にて素速く拭き取り、該平版印刷版の膨潤重量 WWET を秤量する。その後、該平版印刷版を 60℃のオープンにて約 30 分間乾燥し、乾燥重量 WDRY を秤量する。

【0067】また本発明にいう吸水率とは、以下の定義に従って測定した値を意味する。

【0068】

【数 1】

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水量 (g/m}^2\text{)}}{\text{親水性膨潤層厚さ (g/m}^2\text{)}} \times 100 \quad (\text{II})$$

本発明で言う親水性膨潤層厚さとは、基板上に塗設された乾燥させた平版印刷版の非画線部に相当する部分の親水性膨潤層の塗布層を剥離し、重量法によって測定した

$$\text{親水性膨潤層厚さ (g/m}^2\text{)} = (W - W_0) / \alpha \quad (\text{III})$$

W : 平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を裁断したものの乾燥重量 (g)

値を意味する。親水性膨潤層の厚さは下記式に従って測定した。

【0069】

W<sub>0</sub> : 上記 W から親水性膨潤層を剥離脱落した後の乾燥重量 (g)

$\alpha$  : 平版印刷版の測定面積 (m<sup>2</sup>)

【親水性膨潤層厚さの測定方法】測定しようとする平版印刷版の非画線部のみから形成された部分を所定面積 $\alpha$ に裁断した後、60℃のオープンにて約30分間乾燥し、乾燥重量Wを秤量する。その後、平版印刷版を精製水に浸漬し、親水性膨潤層を膨潤させ、スクレーパーなどを用いて該膨潤層を剥離脱落させる。

【0070】親水性膨潤層を剥離脱落させた平版印刷版を再度60℃のオープンにて約30分間乾燥し、乾燥重量W<sub>0</sub>を秤量する。

【0071】本発明に用いられる親水性膨潤層厚さとしては、0.1~100 g/m<sup>2</sup>で用いることが可能であるが、インキ反撥性および形態保持性の観点から、好ましくは0.2~10 g/m<sup>2</sup>である。該厚みが薄いと、インキ反撥性が極端に低下する傾向にあり、また塗工時にピンホールなどの欠陥が生じ易くなる。一方、厚い場合には、形態保持性が損われ、また大量の溶剤を乾燥する必要が生じるなど経済的に不利である。

【0072】本発明で用いられる親水性膨潤層厚さは、インキ反撥性の度合いを決める上で重要である。

【0073】同一組成の親水性膨潤層で比較した場合、該層厚さが厚くなるにつれて吸水量が増加し、インキ反撥性が向上する傾向にある。

【0074】吸水率が比較的低い材料を用いて親水性膨潤層を形成する場合、本発明の効果を特に発現する1~50 g/m<sup>2</sup>の吸水量を実現するためには該層厚さを厚く形成させる必要があり、また、吸水率が比較的高い材料を用いて該層を形成する場合、該層厚さは上記に比較して薄く形成することで同等のインキ反撥性を得ることが可能となる。従って、吸水率が過度に高い材料を用いて親水性膨潤層を形成すると1~50 g/m<sup>2</sup>の吸水量は実現できるが、膨潤時の形態保持性の点から不利である。

【0075】例えば、吸水率が10%の材料を用いて親水性膨潤層を形成しようとする、親水性膨潤層厚さを10 g/m<sup>2</sup>に設定することで吸水量1 g/m<sup>2</sup>が達成される。

【0076】しかしながら吸水率が10%未満の材料を用いる場合、該親水性膨潤層厚さは更に厚く設定する必要がある。本発明の平版印刷版は、好ましくは該親水性膨潤層の画線部/非画線部の吸水量の差を以下に説明する感光性化合物によって実現することを特徴とするものであるため、該親水性膨潤層厚さが過度に厚いと該吸水量の差を実現するためには大量の感光性化合物を使用することが必要であり、経済的に不利である。

【0077】本発明の親水性膨潤層からなる非画線部(インキ反撥部分)の吸水率は、インキ反撥性および形態保持性の点から10~2000%であることが好ましく、50~1700%、さらに50~700%の範囲であることがより好ましい。

【0078】次に本発明における平版印刷版の製造方法の一例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0079】本発明の平版印刷版の画像は、例えば、基板上に親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射することにより形成することができる。すなわち、画線部および非画線部の吸水量の差を活性光線の照射によって生じさせる。

【0080】そのような感光性平版印刷版原版の親水性膨潤層は、上記平版印刷版における非画線部と同様の吸水量、厚み、吸水率等を有することが好ましい。

【0081】好ましくは、本発明の平版印刷版はネガティブワーキングの画像形成により作製される。すなわち、原版の親水性膨潤層の活性光線が照射されなかった部分(以下未露光部と称する)と比較して活性光線が照射された部分(以下露光部と称する)の吸水量が低下し、インキ着肉性の画線部となり、未露光部はインキ反撥性の非画線部となる。

【0082】このような画像形成には公知の感光性化合物が用いられる。

【0083】すなわち、原版の親水性膨潤層に公知の光架橋または光硬化性の感光性化合物を含有させ、露光部を選択的に架橋および/または硬化し、吸水量を低減させることによって画像形成が達成される。

【0084】公知の光架橋または光硬化性の感光性化合物としては下記の(1)~(5)の具体例が挙げられる。

【0085】(1) 光重合性モノマまたはオリゴマ  
アルコール類(エタノール、プロパノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキサノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、イソアミルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、ブトキシエチルアルコール、エトキシエチレングリコール、メトキシエチレングリコール、メチキシプロピレングリコール、フェノキシエタノール、フェノキシジエチレングリコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなど)の(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸類(酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸など)と(メタ)アクリル酸グリシジルまたはテトラグリシジル-m-キシリレンジアミンまたはテトラグリシジル-m-テトラヒドロキシリレンジアミンとの付加反応物、アミド誘導体(アクリルアミド、メタクリルアミド、n-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミドなど)、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物などを挙げることができる。

【0086】さらに具体的には、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載されているウレタンアクリレー



ト、特開昭 48-64183 号公報、特公昭 49-43191 号公報、特公昭 52-30490 号公報に記載されているポリエステルアクリレート、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させた多官能エポキシ（メタ）アクリレート、米国特許 4540649 に記載されている N-メチロールアクリルアミド誘導体などを挙げることができる。更に日本接着協会誌 VOL.20, No.7, p300~308 に紹介されている光硬化性モノマおよびオリゴマを用いることができる。

【0087】(2) 光二量化型の感光性樹脂組成物  
例えばポリ桂皮酸ビニルなどを含む感光層、例えば、p-フェニレンジアクリル酸と 1, 4-ジヒドロキシエチルオキシシクロヘキサンの 1:1 重縮合不飽和ポリエステルやシンナミリデンマロン酸と 2 官能性グリコール類とから誘導される感光性ポリエステル、ポリビニルアルコール、デンプン、セルロースなどのような水酸基含有ポリマのケイ皮酸エステルなど。

【0088】(3) エポキシ基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマと公知の光酸発生剤との組み合わせから成る組成物

これは露光すると光酸発生剤がルイス酸やブレンステッド酸を生成し、エポキシ基がカチオン重合して架橋する。光酸発生剤としては、アリルジアゾニウム塩化合物、ジアリルヨードニウム塩化合物、トリアリルスルフォニウム塩化合物、トリアリルセレンニウム塩化合物、ジアルキルフェナシルスルフォニウム塩化合物、ジアルキル-4-フェナシルスルフォニウム塩化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾインスルフォン酸エステル、N-ヒドロキシイミノスルフォネート、 $\alpha$ -スルフォニロキシケトン、 $\beta$ -スルフォニロキシケトン、鉄-アレーン錯体化合物（ベンゼン-シクロペンタジエニル-鉄 (I) ヘキサフルオロオスフェートなど）、o-ニトロベンジルシリルエーテル化合物などが挙げられる。

【0089】エポキシ基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマとしては、下記のものが好ましく用いられる。

【0090】メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0091】(4) アリル基および／またはビニル基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマとメルカプト基を有するモノマ、オリゴマまたはポリマとの組成物  
これは露光するとメルカプト基がアリル基およびまたはビニル基に付加し架橋する。

【0092】(5) ジアゾニウム塩化合物と水酸基含有化合物との組成物

p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物で代表される水不溶性で有機溶媒可溶性のジアゾ樹

脂などが挙げられる。

【0093】具体的には特公昭 47-1167 号公報および特公昭 57-43890 号公報に記載されているようなものが挙げられる。

【0094】本発明に好ましく用いられるジアゾ樹脂におけるジアゾモノマーとしては、例えば 4-ジアゾ-ジフェニルアミン、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N, N-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-ベンゾイルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-2-エトキシ-4-N, N-ジメチルアミノベンゼン、p-ジアゾ-ジメチルアニリン、1-ジアゾ-2, 5-ジブトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジメトキシ-4-モルフォリノベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ジエトキシ-4-p-トリルメルカプトベンゼン、1-ジアゾ-4-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-エトキシ-4-N-メチル-N-ベンジルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-クロロ-4-ジエチルアミノベンゼン、1-ジアゾ-3-メチル-4-ピロリジノベンゼン、1-ジアゾ-2-クロロ-4-N, N-ジメチルアミノ-5-メトキシベンゼン、1-ジアゾ-3-メトキシ-4-ピロリジノベンゼン、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-(n-プロポキシ)-4-ジアゾジフェニルアミン、3-(イソプロポキシ)-4-ジアゾジフェニルアミンなどが挙げられる。

【0095】また、これらのジアゾモノマーとの縮合剤として用いられるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。更に陰イオンとしては、塩素イオンやトリクロロ亜鉛酸などを用いることにより水溶性のジアゾ樹脂を得ることができ、また四フッ化ホウ素、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、4, 4'-ビフェニルスルホン酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸などを用いることにより、有機溶剤可溶性のジアゾ樹脂を得ることができる。

【0096】またこれらのジアゾ樹脂は下記に説明するような水酸基を有する高分子化合物が通常混合して使用される。

【0097】すなわち、水酸基を有する高分子化合物としては、アルコール性水酸基を有するモノマー、例えば

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1、3-プロパンジオールモノ（メタ）アクリレート、1、4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ジ（2-ヒドロキシエチル）マレエートなどの中から選ばれる少なくとも1種類以上のモノマーと他の水酸基を有さないモノマーとの間での共重合体や、フェノール性水酸基を有するモノマー、例えば N-（4-ヒドロキシフェニル）（メタ）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミド、o-、m-、p-ヒドロキシスチレン、o-、m-、p-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、などとの共重合体、また、p-ヒドロキシ安息香酸とグリシジル（メタ）アクリレートとの開環反応生成物、サリチル酸と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応生成物などの水酸基含有モノマーなどとの共重合体が挙げられる。また、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどやこれらのエポキシ付加反応物、その他の水酸基含有天然高分子化合物なども用いることができる。

【0098】（5）ビスアジド化合物と環化したポリイソプレングムやポリブタジエングム、またはクレゾールノボラック樹脂を主成分とする感光性組成物など。

【0099】これらの感光性化合物は、基板上に親水性膨潤層を形成する際に組成物に添加し該層内に存在させる方法、または親水性膨潤層を形成した後、感光性組成物を該層上に塗布し該層内に含浸させる方法などを用いて添加される。

【0100】比較的高分子量のポリマ、オリゴマなどを用いた感光性組成物の場合には、前者の親水性膨潤層形成時に同時添加する方法が有利に行なわれ、比較的低分子量のモノマ、オリゴマなどを用いた感光性組成物の場合には、後者の含浸方法が有利である。

【0101】また原版の親水性膨潤層にはこれらの感光性化合物を増感させる目的から公知の光増感剤を添加することが可能である。公知の光増感剤としては、公知の光増感剤が自由に選択できるが、各種の置換ベンゾフェノン系化合物、置換チオキサントン系化合物、置換アクリドン系化合物などが好ましく用いられる。また、米国特許236766に記載されているビシナールポリケタルドニル化合物、米国特許2367661、米国特許2367670に開示されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許2722512に開示されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許3046127、米国特許2951758に開示

されている多核キノン化合物、米国特許3549367に開示されているトリアリールイミダゾールダイマ/p-アミノフェニルケトンの組合わせ、米国特許3870524に開示されているベンゾチアゾール系化合物、米国特許4239850に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物および米国特許3751259に開示されているアクリジンおよびフェナジン化合物、米国特許4212970に開示されているオキサジアゾール化合物、米国特許3954475、米国特許4189323などに開示されている発色団基を有するトリハロメチル-s-トリアジン系化合物、特開昭59-197401号公報、特開昭60-76503号公報に開示されているベンゾフェノン基含有ペルオキシエステル化合物などが具体例として挙げられる。

【0102】また該親水性膨潤層には、染料や顔料、pH指示薬、ロイコ染料、界面活性剤、有機酸などの各種添加剤を微量添加することも可能である。

【0103】本発明に用いられる平版印刷版の基板としては、通常の平版印刷機に取り付けられるたわみ性と印刷時に加わる荷重に耐えうるものである必要がある以外には一切制限を受けない。

【0104】代表的なものとしては、アルミ、銅、鉄、などの金属板、ポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルムなどのプラスチックフィルムあるいはコート紙、ゴムシートなどが挙げられる。また、該基板は上記の素材が複合されたものであってもよい。

【0105】また、該基板表面は検版性向上や接着性向上の目的から、電気化学的处理や酸塩基処理、コロナ放電処理など各種に表面处理を施すことも可能である。

【0106】またこれらの基板上には接着性向上やハレーション防止の目的からコーティングなどを施してプライマー層を形成し、基板とすることも可能である。

【0107】次に、該感光性平版印刷版原版を用いた製版方法について説明する。

【0108】該感光性平版印刷版原版は、ネガティブワーキング用の製版工程を経て刷版とすることができる。すなわち、ネガ原画フィルムを通じて、通常の露光光源によって画像露光される。

【0109】この露光工程で用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯などが挙げられる。このような通常の露光を行なったのち水または現像液でリンスすると、未露光部の親水性膨潤層内に存在する感光性化合物が溶解除去または不感光化され、水膨潤性の非画線部となり、露光部は感光性化合物が光架橋硬化し未露光部と比較して低い吸水量を示す画線部となる。

【0110】上記のように感光性平版印刷版原版は、感光性化合物の光化学反応の助けを借りて親水性膨潤層の吸水量を変化させることによって画像形成するものである。次に本発明の平版印刷版を用いた印刷方法について

説明する。

【0111】本発明の平版印刷には公知の平版印刷機が用いられる。すなわち、オフセットおよび直刷り方式の枚葉および輪転印刷機などが用いられる。

【0112】本発明の平版印刷版を画像形成したのち、これらの平版印刷機の版胴に装着し、該版面には接触するインキ着けローラーからインキが供給される。

【0113】該版面上の親水性膨潤層を有する非画線部分は湿し水供給装置から供給される湿し水によって膨潤し、インキを反撥する。一方、画線部分はインキを受容し、オフセットブランケット胴表面または被印刷体表面にインキを供給して印刷画像を形成する。

【0114】本発明の平版印刷版を印刷する際に使用される湿し水は、水ありPS版で使用されるエッチ液を用いることはもちろん可能であるが、添加物を一切含有し

ない純水を使用することができる。

【0115】本発明の平版印刷版を用いて印刷する際には添加物を一切有さない純水を使用することが好ましい。

【0116】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0117】

【実施例】

実施例 1～7、比較例 1～5

厚さ0.2mmのアルミ板（住友軽金属（株）製）に、表1に示した親水性ポリマを用いた下記組成物を塗布したのち、150℃×60分間熱処理して2g/m<sup>2</sup>の厚みを有する親水性膨潤層を塗設した。

【0118】

#### <親水性膨潤層組成>

(1) 表1に示された親水性ポリマ	100重量部
(2) エチレングリコールジグリシジルエーテル	20重量部
(3) 2-アミノプロピルトリメトキシシラン	2重量部
(4) 精製水	900重量部

【表1】

表1

実験番号	親水性ポリマ
実施例 1	アクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体 組成比：30/70（重量比）
実施例 2	スチレンスルホン酸-ラウリルメタクリレート共重合体 組成比：40/60（重量比）
実施例 3	アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 組成比：50/50（重量比）
実施例 4	両末端ブロックイソシアネート化ポリオキシエチレン#10000
実施例 5	ビニルピロリドン-メチルメタクリレート共重合体 組成比：50/50（重量比）
実施例 6	アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸-メチルメタクリレート共重合体 組成比：30/70（重量比）
実施例 7	アクリル酸ナトリウム重合体
比較例 1	カルボキシメチルセルロース
比較例 2	ゼラチン
比較例 3	ポリビニルアルコール ケン化度85%（モル比）
比較例 4	ヒドロキシエチルアクリレート-テトラエチレングリコールモノアクリレート共重合体 組成比：80/20（重量比）
比較例 5	イソブチレン-無水マレイン酸共重合体

上記の様に塗設した親水性膨潤層上に、下記組成の感光性組成物を塗布し、100℃×3分間熱処理して感光性組成物0.5g/m<sup>2</sup>を親水性膨潤層中に含浸させた。

【0119】ただし、実施例7では、150℃×120分間熱処理して2g/m<sup>2</sup>の厚みの親水性膨潤層を塗設した後、100℃×3分間熱処理して0.7g/m<sup>2</sup>の感光性組成物を親水性膨潤層中に含浸させた。

【0120】その後厚さ12ミクロンの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルムをマット化されていない

面が該親水性膨潤層と接するようにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、ネガ型の平版印刷用原版を得た。

【0121】得られた平版印刷版は、高圧水銀灯「ジェットライト3303kW；オーク製作所（株）製」を用い、PCW（PLATE CONTROL WEDGE：KALLE社製）を貼込んだネガフィルムを通して90秒間密着露光（3.6mW/cm<sup>2</sup>）した。次いで、版全面を水道水でリンスし、未露光部の感光性組成物を洗浄して刷版とした。

【0122】

(1) キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレートの1/4mol比反応物

10重量部

(2)  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{14}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ 

10重量部

(3) ミヒラー氏ケトン

2重量部

(4) 2, 4-ジエチルチオキサントン

2重量部

(5) エチルアルコール

76重量部

得られた刷版は、枚葉オフセット印刷機「スプリント25：小森コーポレーション（株）製」に装着したのち、湿し水として市販の精製水を供給しながら上質紙（62.5kg/菊）を用いて印刷した。インキ反撥性およびインキ着肉性は印刷物を目視観察することにより評価した。画

線部および非画線部の吸水量、吸水率は定義に従って測定した。評価結果を表2に示す。

【0123】

【表2】

表2

実験番号	インキ着肉性/吸水量 (画線部) (g/m <sup>2</sup> )	インキ反撥性/吸水量 (非画線部) (g/m <sup>2</sup> )	吸水率 (%)
実施例 1	○ 0.5	○ 2.0	100
実施例 2	○ 2.0	○ 7.0	350
実施例 3	○ 2.5	○ 8.0	400
実施例 4	○ 0.2	○ 1.0	50
実施例 5	○ 1.0	○ 5.0	250
実施例 6	○ 2.0	○ 10.0	500
実施例 7	○ 3.5	○ 33.0	1650
比較例 1	○ <0.1	× 0.5	25
比較例 2	○ <0.1	× 0.8	40
比較例 3	○ <0.1	× 0.5	25
比較例 4	○ <0.1	× 0.8	40
比較例 5	○ <0.1	× 0.8	40

実施例8～14、比較例6～9

実施例1の親水性ポリマを用い、親水性膨潤層厚さを変更した以外は実施例1と同様にして平版印刷版を作製した。ただし、実施例12～14では、親水性膨潤層の熱処理時間を150℃×60分間とした場合には印刷時のインキ着肉性が不良であったが、150℃×120分間とすることにより良好なインキ着肉性を与える印刷版が得られた。

【0124】また、得られた平版印刷版の外観を目視検査し、塗工時の欠陥としてピンホールの有無を調べた。形態保持性は、「ハイゼガーゼ」に純水を含ませて、20回親水性膨潤層からなる非画線部を擦ったときの印刷版の損傷の程度から判断した。

【0125】評価結果を表3に示す。

【0126】

【表3】

表3

実験番号	親水性膨潤層 (g/m <sup>2</sup> )	インキ着肉性/吸水量 (画線部) (g/m <sup>2</sup> )	インキ反撥性/吸水量 (非画線部) (g/m <sup>2</sup> )	塗工時欠陥 ピンホール	形態保持性
比較例 6	0.1	○ <0.1	× 0.1	有	○
比較例 7	0.2	○ <0.1	△ 0.3	無	○
比較例 8	0.5	○ 0.1	△ 0.5	無	○
比較例 9	0.8	○ 0.2	△ 0.8	無	○
実施例 8	1.0	○ 0.3	○ 1.0	無	○
実施例 9	5.0	○ 0.5	○ 5.0	無	○
実施例 10	8.0	○ 0.8	○ 8.0	無	○
実施例 11	10.0	○ 1.0	○ 10.0	無	○
実施例 12	12.0	×→○ 1.2	○ 12.0	無	△
実施例 13	15.0	×→○ 1.5	○ 15.0	無	△
実施例 14	20.0	×→○ 2.0	○ 20.0	無	△

実施例15～17、比較例10～11

実施例6の親水性ポリマを用い、親水性膨潤層厚さを

更した以外は実施例 1 と同様にして平版印刷版を作製した。評価結果を表 4 に示す。

【0127】

【表 4】

表 4

実験番号	親水性膨潤層 ( $g/m^2$ )	インキ着肉性/吸水量 (画線部) ( $g/m^2$ )	インキ反撥性/吸水量 (非画線部) ( $g/m^2$ )	塗工時欠陥 ピンホール	形態保持性
比較例 10	0.1	○ <0.1	○ 0.1	有	○
実施例 15	0.2	○ <0.1	○ 1.0	無	○
実施例 16	5.0	○ 1.5	○ 25.0	無	○
実施例 17	10.0	○ 3.0	○ 50.0	無	○
比較例 11	12.0	× 3.6	○ 60.0	無	×

実施例 18～22

比較例 1～5 の親水性ポリマを用い、親水性膨潤層厚さを変更した以外は同様の平版印刷版を作製した。親水性

表 5

膨潤層厚さおよび評価結果を表 5 に示す。

【0128】

【表 5】

実験番号	親水性膨潤層 ( $g/m^2$ )	インキ着肉性/吸水量 (画線部) ( $g/m^2$ )	インキ反撥性/吸水量 (非画線部) ( $g/m^2$ )
実施例 18	4.0	○ <0.1	○ 1.0
比較例 1 と同一			
実施例 19	3.0	○ <0.1	○ 1.2
比較例 2 と同一			
実施例 20	2.0	○ <0.1	○ 1.0
比較例 3 と同一			
実施例 21	3.0	○ <0.1	○ 1.2
比較例 4 と同一			
実施例 22	3.0	○ <0.1	○ 1.2
比較例 5 と同一			

以上の実施例から、本発明の親水性膨潤層を備えた平版印刷版は、非画線部の吸水量が  $1 \sim 50 g/m^2$  の範囲内において、インキ着肉性、インキ反撥性が良好で、塗工時の欠陥がなく、十分な形態保持性を有していることが分かる。

【0129】さらに、表 3 および表 4 においては、吸水量が所定の範囲内であって、親水性膨潤層厚さが  $0.2 \sim 10 g/m^2$  である場合に特に、インキ着肉性、インキ反撥性、塗工時外観、形態保持性が良好であることが分かる。

【0130】また、表 5 においては、 $10 \sim 2000\%$  の吸水率を有する親水性膨潤層は、その層厚さを所定の範囲内で適切に設定することにより、所定の吸水量を有

する親水性膨潤層が作製できるので、インキ着肉性、インキ反撥性の良好な平版印刷版として用いることができることが分かる。

【0131】実施例 23

実施例 1 に用いた平版印刷版と通常の PS 版 (FNS ; 富士写真フィルム (株) 製) を露光、現像処理して刷版としたものを、同じ版胴に装着し、湿し水として市販の精製水を供給しながら実施例 1 と同様にして印刷を行った。

【0132】湿し水の供給量を標準条件から増量した場合、PS 版を用いた部分では、画線部のインキ濃度が極端に低下し、いわゆる「水負け」によるインキの着肉不良が発生した。一方、実施例 1 に用いた平版印刷版を用

いた部分では、着肉不良の程度が軽微であった。

【0133】また、湿し水の供給量を標準条件から減量した場合、PS版を用いた部分では、全面にインキ汚れが発生した。一方、実施例1に用いた平版印刷版を用いた部分では、良好な印刷物が得られた。なお、湿し水の

供給量は印刷機のダイヤル目盛り値にて相対的に比較した。評価結果を表6に示す。

【0134】

【表6】

表6

湿し水量 (ダイヤル目盛り)	印刷物の状態	
	実施例1の印刷版	PS版
標準条件 (4~6)	◎	◎
増量 (7.5)	○	× (水負け)
減量 (3)	◎	× (全面汚れ)

以上のように、本発明の平版印刷版は、湿し水の供給量の幅が広く、純水を湿し水として良好な印刷画像を得ることができる。

【0135】

【発明の効果】本発明の平版印刷版は、特定の吸水量を有する親水性膨潤層を非画線部として使用しているため、わずかな湿し水の給水量で効率良くインキを反撥することができ、湿し水のコントロール幅が拡大される。また、湿し水に通常添加されるイソプロパノールなどの

溶剤を用いることなく、印刷が可能となる。

【0136】また、感光性平版印刷版原版から感光性化合物の助けを借りて親水性膨潤層の吸水量を変化させることによって画像形成を行なって作製した場合、従来のPS版で必要な物理的現象が一切不要で製版工程が極めて簡便となり、またインキ反撥性を発現するために必要な基板への特殊な表面処理も一切不要であるため、安価な平版印刷版を製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 田畑 憲一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内